

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3522908 A1

⑬ Int. Cl. 4:
C07C 121/34

⑭ Aktenzeichen: P 35 22 603.3
⑮ Anmeldetag: 27. 6. 65
⑯ Offenlegungstag: 8. 1. 87



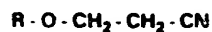
DE 3522908 A1

⑰ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑱ Erfinder:
Merger, Franz, Dr., 6710 Frankenthal, DE;
Hutniacher, Hans-Martin, Dr., 6700 Ludwigshafen,
DE; Hettinger, Peter, Dr., 6803
Edingen-Neckarhausen, DE; Voges, Dieter, Dr., 6800
Mannheim, DE; Lengsfeld, Wolfgang, Dr., 6703
Limburgerhof, DE

⑳ Verfahren zur gemeinschaftlichen Herstellung von Ethylencyanhydrin und dessen Ethern

Gemeinschaftliche Herstellung von Ethylencyanhydrin
(Ia) und dessen Ethern

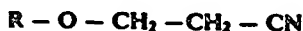


(R = org. Rest), indem man einen Alkohol R-OH (II) in Ge-
genwart einer Base mit 2,2'-Dicyandiethylether (III) umsetzt.

DE 3522908 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur gemeinschaftlichen Herstellung von Ethylencyanhydrin und dessen Ethern der allgemeinen Formel (Ib)



Ib

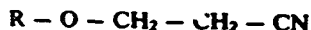
in der R für einen organischen Rest steht, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Alkohol R-OH (II) in Gegenwart einer Base mit 2,2-Dicyandiethylether (III) umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man III in Form von Reaktionsgemischen einsetzt, wie sie bei der Umsetzung von Acrylnitril mit Wasser in Gegenwart einer Base anfallen.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol II einen aliphatischen Alkohol mit 1-6 C-Atomen verwendet.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Ethylencyanhydrin (Ia) sowie gemeinschaftlich damit zur Herstellung von Ethern dieser Verbindung der allgemeinen Formel Ib

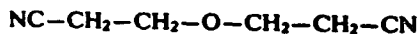


Ib

in welcher R für einen organischen Rest, vorzugsweise für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1-6 C-Atomen steht.

Ethylencyanhydrin (Ia) sowie dessen Ether (Ib) sind bekanntermaßen wichtige Zwischenprodukte für organische Synthesen.

Während die Ether durch Addition von Alkoholen R-OH (II) an Acrylnitril problemlos zugänglich sind (s. z. B. DE-OS 21 21 325), bereitet die analoge Umsetzung des Acrylnitrils mit Wasser zu Ia erhebliche technische Schwierigkeiten, da diese Reaktion bevorzugt zur Bildung des 2,2-Dicyandiethylethers (III)



III

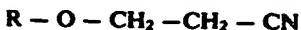
führt (s. z. B. DE-AS 11 89 975), es sei denn, man verwendet einen unverhältnismäßig großen und damit unwirtschaftlichen Überschuß an Wasser (JP-OS 91 96-850).

III läßt sich zwar in Gegenwart basischer Katalysatoren thermisch in Ia und Acrylnitril spalten (JP-OS 83/185 550), jedoch bereitet hierbei die verlustfreie Wiedergewinnung des zur Polymerisation neigenden Acrylnitrils erhebliche Mühe.

Nach einem weiteren Verfahren (s. z.B. DE-OS 26 55 794) wird die Direktsynthese von Ia aus Acrylnitril und Wasser und Mitverwendung von Formaldehyd vorgenommen, jedoch gibt der Formaldehyd zu Nebenreaktionen Anlaß und außerdem gestaltet sich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wegen des Formaldehydes und des nicht umgesetzten Acrylnitrils technisch schwierig.

Da bei all diesen Methoden die Gefahr erheblicher Verluste an Acrylnitril besteht, lag der Erfindung in erster Linie die Aufgabe zugrunde, das Ethylencyanhydrin auf wirtschaftlichere Weise herzustellen als bisher. Weiterhin beruht die Erfindung auf der Aufgabe, die Ether Ib verfahrenstechnisch einfach zu gewinnen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur gemeinschaftlichen Herstellung von Ethylencyanhydrin (Ia) und dessen Ethern der allgemeinen Formel Ib



Ib

in der R für einen organischen Rest steht, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Alkohol R-OH (II) in Gegenwart einer Base mit 2,2-Dicyandiethylether (III) umsetzt.

Die Ausgangsverbindung III ist auf einfache Weise durch Umsetzung von Acrylnitril mit Wasser in Gegenwart einer Base zugänglich, beispielsweise nach dem Verfahren der DE-AS 11 89 975. Da es ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß III nicht aus den Reaktionsgemischen seiner Herstellung, die neben II noch Wasser, die Base und Acrylnitril enthalten, isoliert zu werden braucht, geht man vorzugsweise von derartigen Reaktionsgemischen aus und versetzt diese mit dem Alkohol II, zumal in beiden Reaktionsritten, der Herstellung von III und der Herstellung von Ia und Ib, die gleiche Base verwendet werden kann. Diese Verfahrensweise empfiehlt sich auch deswegen, weil die Umsetzung des Acrylnitrils nicht vollständig zu sein braucht, denn das überschüssige Acrylnitril wird beim erfindungsgemäßen Reaktionsschritt glatt in Ib überführt. Setzt man III in Abwesenheit von Acrylnitril um, erhält man Ia und Ib gemäß der Gleichung



in etwa gleichen Ausbeuten, bezogen auf III, und ist Acrylnitril zugegen, so erhöht sich bei genügendem Alkohol-Angebot die Ausbeute an Ib entsprechend.

Das gute Gelingen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist von der Art des Alkohols II prinzipiell nicht abhängig. Als Alkohole seien beispielsweise genannt:

- gesättigte und ungesättigte aliphatische Alkohole mit 1-20, vorzugsweise 1-6 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Allylalkohol;
- gesättigte und ungesättigte cyclaliphatische Alkohole, vorzugsweise solche mit 5 oder 6 Ringgliedern im cyclaliphatischen Rest, z. B. Cyclohexanol und Menthol;
- araliphatische Alkohole mit 7-20 C-Atomen, beispielsweise Benzylalkohol und Zimtalkohol;
- aromatische Alkohole, vorzugsweise ein- oder zweikernige Alkohole wie Phenol, die Kresole und die Naphthole.

Diese Alkohole können ferner Substituenten tragen, welche sich unter den Reaktionsbedingungen inert verhalten, also beispielsweise Halogen, C₁-C₄-Alkoxygruppen, C₂-C₄-Acylgruppen, tertiäre Aminogruppen, die Nitrogruppe und die Cyangruppe. Schließlich kann man auch von mehrbasischen Alkoholen II ausgehen, beispielsweise von Ethylenglykol, wobei man je nach den Mengenverhältnissen die entsprechenden Hydroxyether oder Bis-ether erhält.

Für eine vollständige und hinreichend schnelle Spaltung des Ethers III, empfiehlt es sich, den Alkohol II in einer Menge von 0,5 - 5 mol/mol III einzusetzen.

Besondere Bedeutung hat das Verfahren für die Coproduktion von Ethylendynadrin und 3-Methoxypropionitril durch Umsetzung von III mit Methanol, da diese beiden Verbindungen besonders wichtige Zwischenprodukte für organische Synthesen sind.

Für die basenkatalysierte Etherspaltung von III kommen grundsätzlich beliebige Basen in Betracht, also z.B. die Hydroxide, Carbonate, Alkoholate und die Salze schwacher Säuren von Alkali- und Erdalkalimetallen, wobei NaOH und KOH bevorzugt werden. Daneben eignen sich tertiäre Amine wie Triethylamin und Pyridin sowie basische Phasentransferkatalysatoren wie quartäre Ammonium- und Phosphoniumbasen wie Benzyl-trimethylammoniumhydroxid und -phosphoniumhydroxid. Die basischen Phasentransferkatalysatoren verwendet man vor allem dann, wenn sie bereits im Umsetzungsgemisch des Acrylnitrils mit Wasser zu III vorliegen und man solche Gemische für die erfindungsgemäße Reaktion einsetzt.

Die Basen können prinzipiell in beliebiger Menge angewandt werden, denn diese hat lediglich einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Gute Ergebnisse erzielt man in der Regel mit 0,1 - 50, besonders 0,5 - 10 mval pro Mol III.

Die erfindungsgemäße Umsetzung verläuft bereits bei einer Temperatur von etwa 40°C mit hinreichender Geschwindigkeit und höhere Temperaturen als 140°C bringen in der Regel keinen Vorteil mehr. Vorzugsweise nimmt man die Reaktion bei etwa 50 - 120°C vor, wobei man u. U. unter erhöhtem Druck arbeiten muß.

Für die Herstellung von III aus Acrylnitril und Wasser empfehlen sich Temperaturen von 20 - 100, vorzugsweise 50 - 80°C.

Im übrigen bietet das erfindungsgemäße Verfahren keine verfahrenstechnischen Besonderheiten, so daß nähere Angaben hierzu entbehrlich sind; das gleiche gilt für die Aufarbeitung der erhaltenen Reaktionsgemische.

Beispiel

Herstellung von Ethylencyanhydrin und dessen Methylether

Eine Mischung aus
 168 g (1,36 mol) 2,2-Biscyanethylether (III)
 46 g (0,9 mol) Acrylnitril
 12 g (0,17 mol) Ethylencyanhydrin
 27 g (1,46 mol) Wasser
 0,32 g (0,008 mol) NaOH und
 0,4 g (0,002 mol) Benzyl-trimethylammoniumhydroxid
 16 g höhersiedende Substanzen
 wie sie bei der Umsetzung von 212 g (4 mol) Acrylnitril mit 58 g (3,2 mol) Wasser und den genannten Mengen der Basen bei 65 - 70°C nach der Reaktionszeit von 1 h anfiel, wurde mit 640 g (20 mol) Methanol 3 h bei 70°C gerührt.

Aus der gaschromatographischen Analyse des Reaktionsgemisches ergibt sich, daß sich III nahezu vollständig zu gleichen molaren Teilen an Ethylencyanhydrin und 3-Methoxypropionitril umgesetzt hatte. Bezogen auf das ursprüngliche eingesetzte Acrylnitril hatten sich somit rund 40% Ethylencyanhydrin und rund 48% von dessen Methylether gebildet.